

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-323164

(P2000-323164A)

(43)公開日 平成12年11月24日(2000.11.24)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターモート\*(参考)

H 0 1 M 8/06

H 0 1 M 8/06

G 4 G 0 4 0

C 0 1 B 3/38

C 0 1 B 3/38

5 H 0 2 7

H 0 1 M 8/04

H 0 1 M 8/04

J

X

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平11-129871

(22)出願日

平成11年5月11日(1999.5.11)

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 中川 功夫

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 大山 敦智

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74)代理人 100075166

弁理士 山口 巖 (外2名)

Fターム(参考) 4G040 EA02 EA03 EA06 EB32 EB43

EC02

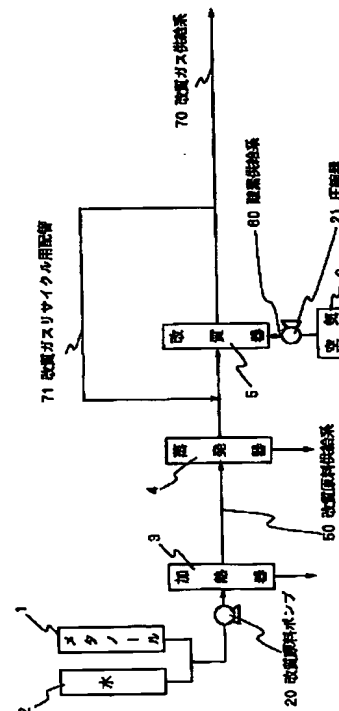
5H027 AA04 AA06 BA01 MM12

(54)【発明の名称】 改質装置とその起動方法及び燃料電池発電装置

(57)【要約】

【課題】 部分酸化反応と水蒸気改質反応とを併用する改質装置において、触媒の酸化やシンタリングによる改質器の性能低下を防止し、性能の安定化と耐久性の向上を図る。

【解決手段】 部分酸化反応と水蒸気改質反応とを併用する改質器5と、改質原料を改質器に供給する改質原料供給系50と、酸素または空気を改質器に供給する酸素供給系60とを備えた改質装置において、改質器5から排出される改質ガスの一部を、改質器5の改質触媒層に再循環するための改質ガスをリサイクル用配管71を備えたものとする。また、上記とは異なる解決手段として、装置起動時に、改質器5に改質原料が供給されたことを改質原料供給検出器により検出した後に、酸素供給系60から酸素または空気を改質器に供給することとする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然ガスやメタノール等の炭化水素改質原燃料と水とからなる改質原料を、酸素または空気とともに改質触媒層に通流して、部分酸化反応と水蒸気改質反応とにより水素リッチの改質ガスにする改質器と、前記改質原料を改質器に供給する改質原料供給系と、前記酸素または空気を改質器に供給する酸素供給系とを備えた改質装置において、前記改質ガスの一部を前記改質器の改質触媒層に再循環するように構成したことを特徴とする改質装置。

【請求項 2】 天然ガスやメタノール等の炭化水素改質原燃料と水とからなる改質原料を、酸素または空気とともに改質触媒層に通流して、部分酸化反応と水蒸気改質反応とにより水素リッチの改質ガスにして、この改質ガスを燃料電池本体に供給する改質器と、前記改質原料を改質器に供給する改質原料供給系と、前記酸素または空気を改質器に供給する酸素供給系とを備えた改質装置において、前記燃料電池本体から排出されるオフ水素の一部を、前記改質器の改質触媒層に再循環するように構成したことを特徴とする改質装置。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 のいずれかに記載のものにおいて、改質触媒層における改質触媒は、銅-亜鉛 (Cu-Zn) 系触媒であることを特徴とする改質装置。

【請求項 4】 天然ガスやメタノール等の炭化水素改質原燃料と水とからなる改質原料を、酸素または空気とともに改質触媒層に通流して、部分酸化反応と水蒸気改質反応とにより水素リッチの改質ガスにして、この改質ガスを燃料電池本体に供給する改質器と、前記改質原料を改質器に供給する改質原料供給系と、前記酸素または空気を改質器に供給する酸素供給系とを有する改質装置と、前記燃料電池本体とを備えた燃料電池発電装置において、前記改質ガスの一部又は前記燃料電池本体から排出されるオフ水素の一部を、前記改質器の改質触媒層に再循環するための再循環用配管を備えたことを特徴とする燃料電池発電装置。

【請求項 5】 天然ガスやメタノール等の炭化水素改質原燃料と水とからなる改質原料を、酸素または空気とともに改質触媒層に通流して、部分酸化反応と水蒸気改質反応とにより水素リッチの改質ガスにする改質器と、前記改質原料を改質器に供給する改質原料供給系と、前記酸素または空気を改質器に供給する酸素供給系とを備えた改質装置の起動方法において、起動時に前記改質器に改質原料が供給されたことを検出した後に、前記酸素供給系から酸素または空気を改質器に供給することを特徴とする改質装置の起動方法。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の方法において、改質原料供給系の改質器直近に設けた圧力計の圧力測定値に基づき、改質器に改質原料が供給されたことを検出することを特徴とする改質装置の起動方法。

【請求項 7】 請求項 5 に記載の方法において、改質原料供給系の改質器直近に設けた温度計の温度測定値に基づき、改質器に改質原料が供給されたことを検出することを特徴とする改質装置の起動方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、天然ガスやメタノール等の炭化水素改質原燃料と水とからなる改質原料を、酸素または空気とともに改質触媒層に通流して、部分酸化反応と水蒸気改質反応とにより水素リッチの改質ガスにする改質装置とその起動方法、及び燃料電池発電装置に関する。

【0002】

【従来の技術】上述のような改質装置は、雰囲気ガスとして水素を用いる工業用装置や燃料電池発電装置などに使用される。以下に、燃料電池発電装置への適用例に関し、従来の技術を述べる。

【0003】燃料電池発電装置に組み込まれる燃料電池としては、電解質の種類、改質原料の種類等によって異なる種々のタイプがあるが、実用的なものとして、リン酸高濃度水溶液を電解質として用いたリン酸型燃料電池や、固体高分子型燃料電池がよく知られている。

【0004】リン酸型燃料電池や固体高分子型燃料電池は、天然ガスやメタノール等の炭化水素改質原燃料を、水蒸気改質して得られた改質ガス中の水素と、空気中の酸素とを、燃料電池の燃料極および空気極にそれぞれ供給し、電気化学反応に基づいて発電を行うもので、原燃料を燃料ガスに改質する改質装置としては、原燃料に水を加えて加熱し、水蒸気と原燃料を触媒を用いて改質する水蒸気改質反応を利用したものがよく知られている。

【0005】最近では、上記水蒸気改質反応を利用した燃料改質装置以外に、装置のコンパクト性や短時間起動を要求される電気自動車用や可搬型の燃料電池発電装置を主対象として、部分酸化反応を水蒸気改質反応と併用するタイプの改質装置が開発されている。

【0006】図 5 は、上記のような部分酸化反応と水蒸気改質反応とを併用した改質器を備えた燃料電池発電装置の従来の構成の一例を示し、改質原燃料として、メタノールを用いた例を示す。

【0007】図 5 における燃料電池発電装置の主な構成要素は、燃料電池本体 10 と、改質器 5 と、改質原料供給系 50 と、酸素供給系 60 と、改質ガス供給系 70 であり、その他に、オフ水素の系統およびオフ空気の系統がある。改質原料供給系 50 は、メタノール 1 の供給源と、水 2 の供給源と、改質原料ポンプ 20 と、加熱器 3 と、蒸発器 4 と各接続配管とから構成される。また、酸素供給系 60 は、空気または酸素 6 の供給源と、圧縮機 21 とからなる。その他の部材については、以下の本装置の動作説明と共に述べる。

【0008】液体燃料であるメタノール 1 と水蒸気改質

用の水2とを、予め所定の割合で混合した改質原料を、改質原料ポンプ20により加熱器3に通流して予熱する。予熱された改質原料は、蒸発器4に導かれてさらに加熱、気化され、改質触媒が充填された改質触媒層を備えた改質器5に導入される。改質触媒としては、銅-亜鉛(Cu-Zn)系触媒やNi系の触媒などが使用される。

【0009】改質原料導入と同時に、圧縮機21を駆動して空気6を改質器5に供給し、改質器5内部における、部分酸化反応(下記、化1)と、水蒸気改質反応(下記、化2)とにより、水素リッチな改質ガスを生成する。

【0010】

【化1】 $\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}_2$   $\Delta H = -192.9$  KJ/mol (発熱反応)

【化2】 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$   $\Delta H = 49$  KJ/mol (吸熱反応)

【0011】水蒸気改質反応(化2)は、外から熱を与えなければならない吸熱反応であるのに対し、部分酸化反応(化1)は、発熱反応である。従って、部分酸化反応を同一反応器内にて併用することにより、水蒸気改質反応に必要な熱を賄って反応を行うようにすることができ、外部加熱装置が不要となるので、装置がコンパクトになりかつ、改質器の起動時間が短縮できる。

【0012】上記反応により、改質器5において、燃料電池本体10で必要な水素を生成する。この生成ガス中には、燃料電池本体10の被毒物質となる一酸化炭素COが含まれるため、選択酸化触媒が充填された選択酸化反応器としてのCO変換器7において、COをCO<sub>2</sub>に変換除去しCO濃度をPPMレベルまで低減し、水冷の冷却器9によりガス温度を下げた後、燃料電池本体10に改質ガスを供給して発電を行う。

【0013】燃料電池本体10にて消費しなかったオフ水素(燃料電池排ガス水素)は、水蒸気として含まれる水分を凝縮器12にて除去し、一方、燃料電池本体の空気極から排出されるオフ空気は、水分を凝縮器14にて除去する。その後、前記オフ水素をオフ空気と共に、排水素燃焼器13において燃焼させ、その熱を蒸発器4の熱源として利用する。また、冷却器9で水が得た熱は、加熱器3において利用する。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】前述のような、部分酸化反応と水蒸気改質反応とを併用した改質器を備えた改質装置においては、部分酸化反応用に供給される空気中の酸素が、部分酸化反応に供されると同時に、改質器内の触媒、とりわけメタノールを原燃料とする場合に使用される銅-亜鉛系触媒においては、特に触媒層入口部に充填された触媒が酸化されて、触媒機能が失われる問題があり、部分酸化反応と水蒸気改質反応とを併用する場合、耐久性に課題を残していた。

【0015】また、部分酸化反応により燃焼反応が起こ

るため、微量の酸素存在下にあっても、高温の温度履歴によっては、触媒のシンタリングを招き、短時間のうちに触媒性能が失われていく問題があった。そのため、従来装置とその運転方法においては、時間の経過とともに、触媒の劣化に伴う改質器の性能低下が生ずる問題があった。

【0016】さらに、改質装置の起動時において、改質器内の触媒に改質原料が供給される前に空気が供給されてしまい、触媒が酸化して、触媒性能を著しく低下させてしまう恐れがあった。

【0017】この発明は、上記問題点を解消するためになされたもので、この発明の課題は、部分酸化反応と水蒸気改質反応とを併用した改質装置及び同改質装置を備えた燃料電池発電装置において、触媒の酸化やシンタリングによる改質器の性能低下を防止し、性能の安定化と耐久性の向上を図ることにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】前述の課題を解決するために、この発明の改質装置は、天然ガスやメタノール等の炭化水素改質原燃料と水とからなる改質原料を、酸素または空気とともに改質触媒層に通流して、部分酸化反応と水蒸気改質反応とにより水素リッチの改質ガスにする改質器と、前記改質原料を改質器に供給する改質原料供給系と、前記酸素または空気を改質器に供給する酸素供給系とを備えた改質装置において、前記改質ガスの一部を前記改質器の改質触媒層に再循環(以下、リサイクルともいう。)するように構成したものとする(請求項1)、または、天然ガスやメタノール等の炭化水素改質原燃料と水とからなる改質原料を、酸素または空気とともに改質触媒層に通流して、部分酸化反応と水蒸気改質反応とにより水素リッチの改質ガスにして、この改質ガスを燃料電池本体に供給する改質器と、前記改質原料を改質器に供給する改質原料供給系と、前記酸素または空気を改質器に供給する酸素供給系とを備えた改質装置において、前記燃料電池本体から排出されるオフ水素の一部を、前記改質器の改質触媒層に再循環するように構成したものとする(請求項2)。さらに上記のものにおいて、改質触媒は、銅-亜鉛(Cu-Zn)系触媒とする(請求項3)。

【0019】また、この発明の燃料電池発電装置は、天然ガスやメタノール等の炭化水素改質原燃料と水とからなる改質原料を、酸素または空気とともに改質触媒層に通流して、部分酸化反応と水蒸気改質反応とにより水素リッチの改質ガスにして、この改質ガスを燃料電池本体に供給する改質器と、前記改質原料を改質器に供給する改質原料供給系と、前記酸素または空気を改質器に供給する酸素供給系とを有する改質装置と、前記燃料電池本体とを備えた燃料電池発電装置において、前記改質ガスの一部又は前記燃料電池本体から排出されるオフ水素の一部を、前記改質器の改質触媒層に再循環するための再

循環用配管を備えたものとする（請求項 4）。

【0020】上記のように、改質ガス又はオフ水素の一部を、改質触媒層に再循環（リサイクル）することにより、酸化雰囲気還元剤となる水素で和らげることができるので、触媒、特に触媒層入口部分における触媒の酸化を防止できる。さらに、リサイクルされた水素自体も燃焼するため、この燃焼熱は、吸熱反応に寄与する。また、水素の燃焼によって生成する水が、そのまま水蒸気改質に使用され、反応器内部におけるスチーム／カーボン比（S/C）が高くなり、CO 濃度も下がり、良好な改質性能が維持できる。

【0021】さらに、前記の課題を解決するための改質装置の起動方法として、この発明は、天然ガスやメタノール等の炭化水素改質原料と水とからなる改質原料を、酸素または空気とともに改質触媒層に通流して、部分酸化反応と水蒸気改質反応とにより水素リッチの改質ガスにする改質器と、前記改質原料を改質器に供給する改質原料供給系と、前記酸素または空気を改質器に供給する酸素供給系とを備えた改質装置の起動方法において、起動時に前記改質器に改質原料が供給されたことを検出した後に、前記酸素供給系から酸素または空気を改質器に供給することとする（請求項 5）。上記方法における検出方法としては、改質原料供給系の改質器直近に設けた圧力計により、改質原料が改質器に供給されたことを検出する方法（請求項 6）もしくは、改質原料供給系の改質器直近に設けた温度計により、改質原料が改質器に供給されたことを検出する方法（請求項 7）がある。

【0022】上記起動方法によれば、起動時に、改質原料が触媒層入口に到達前に、空気または酸素のみの雰囲気に触媒がさらされることがなくなるので、改質触媒の酸化が防止できる。

【0023】なお、触媒の種類は、上記銅－亜鉛（Cu－Zn）系触媒に限定されるものではなく、また、原料もメタノールに限定されるものではなく、システム構成も含めてこの発明の技術思想の範囲内で、各種の変形が可能である。

【0024】

【発明の実施の形態】図面に基づき、本発明の実施の形態について以下にのべる。

【0025】図 1 は、請求項 1 に関わる本発明の改質装置の実施例を示す図である。また、図 2 は、請求項 2 および 4 に関わる本発明の改質装置および同改質装置を備えた燃料電池発電装置の実施例を示す図である。図 1 および 2 において、図 5 と同じ構成部材には同一の番号を付して説明を省略する。図 1 の改質装置が図 5 に記載された改質装置と異なる点は、図 1 においては、改質ガスリサイクル用配管 71 を設けた点である。また、図 2 が図 5 と異なる点は、図 2 においては、オフ水素リサイクル用配管 15 を設けた点である。

【0026】図 1 又は 2 のように、改質ガス又はオフ水素の一部を、改質触媒層にリサイクルすることにより、酸化雰囲気還元剤となる水素で和らげることができ、触媒、特に触媒層入口部分における触媒の酸化を防止できる。

【0027】図 2 において、燃料電池本体 10 において消費されないまま残ったオフ水素は、凝縮器 12 において余剰の水分を除去された後、その一部（例えば 10 %）が、オフ水素リサイクル用配管 15 を通って、改質器に戻される。このようにして、触媒の酸化を防止できるが、また、上記構成によれば、オフ水素の全量が排水素燃焼器 13 および蒸発器 4 に通流されないで、これらの機器はその分小型化できる。

【0028】図 3 は、上記リサイクルの効果を検証する実験結果の一例を示し、原料としてはメタノールを用い、銅－亜鉛（Cu－Zn）系触媒により、部分酸化反応と水蒸気改質反応とを併用して連続的に改質を行った際の、改質器の性能評価の指標となるガス組成の推移を示す。

【0029】図 3 によれば、オフ水素のリサイクルが無い状態で運転すると、運転開始後、水素濃度が徐々に低下し、CO 濃度が増加するのが分かる。また、時間経過に伴い、副反応生成物と思われる  $\text{CH}_4$  の生成が確認された。以上の結果から、オフ水素リサイクル無しの場合、改質器の性能が経時的に低下することが明白である。

【0030】運転開始から 63 時間後に、オフ水素のリサイクルを実施したところ、触媒層入口部での発熱反応が確認されており、触媒の酸化が運転中に起こっていたことが確認された。一旦リサイクルを中断し、その後リサイクル有りで運転を継続したところ、水素、CO 濃度共に安定した濃度推移を示した。また、副反応生成物と思われる  $\text{CH}_4$  の生成も抑制できた。

【0031】上記により、これまで耐久性に課題を残していた部分酸化反応と水蒸気改質反応とを併用した改質器においても、安定した燃料改質が可能であることが確認された。元来、部分酸化反応は、メタノールの一部を酸化させてしまうので、水素への変換効率が低下し、改質ガス中の水素濃度も、空気により希釈されて低くなるが、上記のシステム構成により、水素への変換効率を向上することができ、また、改質原料の蒸発器の小型化も可能となった。

【0032】次に、図 4 について説明する。図 4 は、請求項 5 ないし 7 に関わる発明の実施例を示す。図 4 において、図 5 と同じ構成部材には同一の番号を付して説明を省略する。図 4 の改質装置が図 5 に記載された改質装置と異なる点は、図 4 においては、改質原料供給検出器 30 を設けた点およびその検出信号に基づき圧縮機 21 を駆動する制御装置 31 を設けた点である。

【0033】上記改質原料供給検出器 30 としては、圧

力計もしくは温度計が好適である。改質原料は、改質原料ポンプ 20、加熱器 3 および蒸発器 4 により、加圧および加熱されるので、改質器 5 の直近に設けた圧力計もしくは温度計により、改質原料の改質器への供給が、いずれの場合にも、容易に検知できる。この信号に基づき、圧縮機 21 を駆動して空気を供給すれば、装置の起動時に、触媒がいきなり酸素にさらされることはない。

【0034】

【発明の効果】上記のとおり、この発明の改質装置は、天然ガスやメタノール等の炭化水素改質原燃料と水とからなる改質原料を、酸素または空気とともに改質触媒層に通流して、部分酸化反応と水蒸気改質反応とにより水素リッチの改質ガスにする改質器と、前記改質原料を改質器に供給する改質原料供給系と、前記酸素または空気を改質器に供給する酸素供給系とを備えた改質装置において、改質ガスの一部を前記改質器の改質触媒層に再循環するようにした。あるいは、この発明の燃料電池発電装置は、燃料電池本体から排出されるオフ水素の一部を、前記改質器の改質触媒層に再循環するように構成したので、触媒、特に触媒層入口部分における触媒の酸化を防止できる。

【0035】また、改質装置の起動方法として、この発明は、起動時に改質器に改質原料が供給されたことを検出した後に、酸素供給系から酸素または空気を改質器に\*

\*供給することとしたので、改質原料が触媒層入口に到達前に、空気または酸素のみの雰囲気触媒がさらされることがなり、改質触媒の酸化が防止でき、装置の性能の安定性と耐久性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】この発明の改質装置の実施例を示す図である。

【図 2】この発明の燃料電池発電装置の実施例を示す図である。

【図 3】オフ水素の再循環（リサイクル）による効果を検証する実験結果の一例を示す図である。

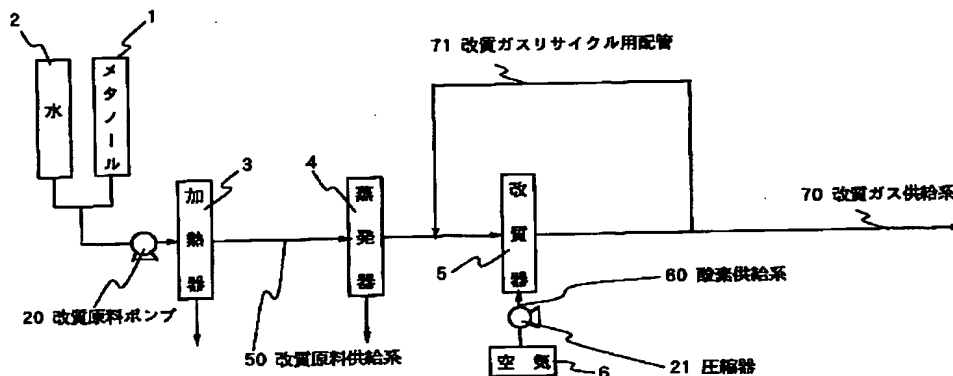
【図 4】この発明の改質装置の起動方法に関する実施例を示す図である。

【図 5】従来の改質装置を備えた燃料電池発電装置の一例を示す図である。

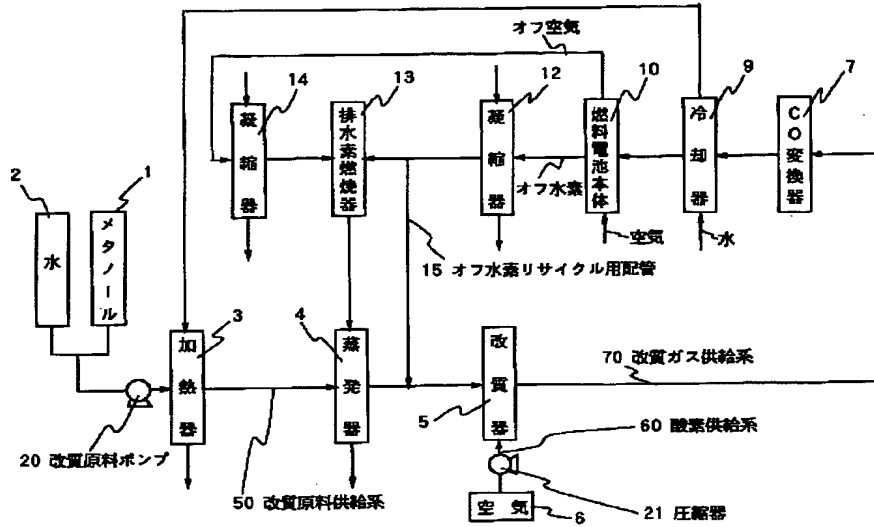
【符号の説明】

1：メタノール、2：水、3：加熱器、4：蒸発器、5：改質器、6：空気、7：CO 交換器、9：冷却器、10：燃料電池本体、12、14：凝縮器、13：排水素燃焼器、15：オフ水素リサイクル用配管、20：改質原料ポンプ、21：圧縮機、30：改質原料供給検出器、31：制御装置、50：改質原料供給系、60：酸素供給系、70：改質ガス供給系、71：改質ガスリサイクル用配管。

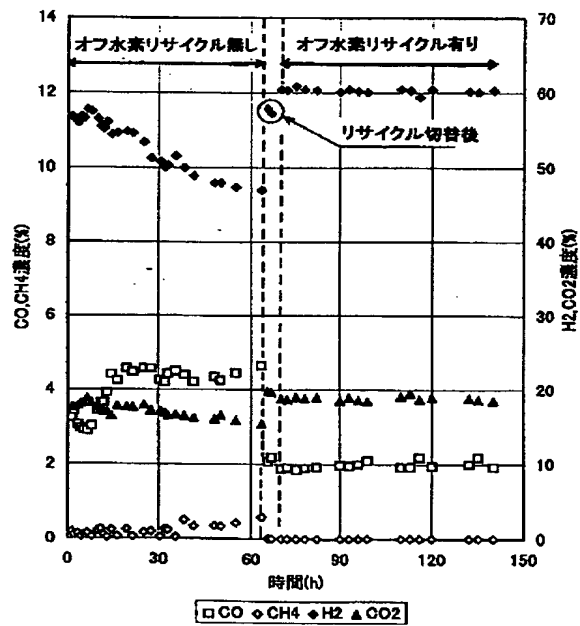
【図 1】



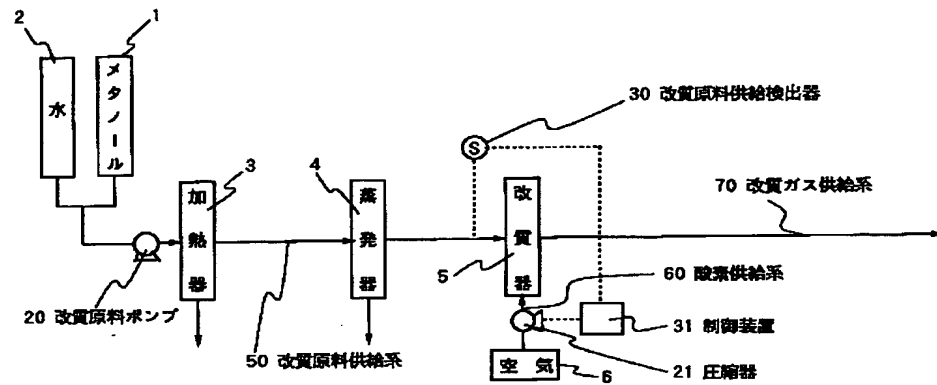
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

